

Механизм окисления кумола

В. М. Закошанский, А. В. Бударев

ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ЗАКОШАНСКИЙ — кандидат химических наук, президент компании ILLA International, LLC. Область научных интересов: кинетика кислотно-каталитических реакций, окисление ароматических углеводородов, гетерогенно-каталитические и гомогенно-каталитические процессы, алкилирование изопарафинов олефинами.

4756 Doncaster Court, Long Grove, IL 60047-6929, USA. Phone (847)913-5861, Fax (847)913-5872, E-mail vlazak@illallc.com, illa.ru@illallc.com, http://www.illallc.com

АНДРЕЙ ВИКТОРОВИЧ БУДАРЕВ — научный сотрудник ООО «Илла Интернешнл» Лтд. Область научных интересов: окисление ароматических углеводородов.

192148 Санкт-Петербург, Железнодорожный пр., д. 40, ООО «Илла Интернешнл» Лтд., тел. (812)449-43-59, тел./факс (812)449-43-59, E-mail a.budarev@illallc.com

1. Введение в проблему и условия экспериментального исследования

Из общеизвестных работ [1—10] следует, что реакцию окисления углеводородов ведет кислород, растворенный в жидкой фазе (окисляемых продуктах). Однако ни в указанных работах, ни во всем огромном пласте научных работ, относящихся к реакциям окисления углеводородов, нет *прямых* экспериментальных доказательств, что именно *растворенный* в окисляемых продуктах кислород ведет реакцию окисления и приводит к целевому продукту — гидропероксиду кумола (ГПК). Все выводы о роли и участии в реакции растворенного кислорода сделаны в [1—10] и других работах на основе сугубо косвенных фактов, а роль кислорода, находящегося на границе раздела фаз, полностью обойдена вниманием исследователей. При этом определенная часть экспериментальных данных этих же авторов вступает в противоречие с постулируемым фактом.

Пытаясь разобраться в поставленном вопросе в отношении участия в реакции растворенного в окисляемых продуктах кислорода ($O_2^ж$), проведен специально спланированный цикл экспериментов окисления кумола с целью:

а) получения прямых, а не косвенных доказательств участия $O_2^ж$ в реакции окисления кумола;

б) прямой экспериментальной проверки, как растворенный кислород $O_2^ж$ влияет на селективность;

в) получения доказательств, что существует другой путь реакции — образование ГПК в основном на границе раздела фаз газ—жидкость ($O_2^г$), а роль растворенного в жидкой фазе кислорода сводится в основном к образованию побочных продуктов при окислении кумола.

Поскольку поставленные задачи (а—в) решались, в первую очередь, применительно к современным про-

мышленным технологиям окисления кумола в каскаде последовательно работающих реакторов, в которых цепь радикально протекающих реакций развита и стабильна в каждом из реакторов каскада, рассматривать и исследовать проблемы индукционного периода при окислении кумола, в значительной мере искажающие кинетику и скорость протекающих реакций, необходимости не было.

Авторы сознательно отказались от наиболее типичного подхода для подавляющего большинства исследований: окисления кумола в периодическом режиме и использовании кумола, не содержащего рецикловых потоков. Во-первых, потому, что результаты непрерывного и периодического режимов окисления неадекватны и имеют мало общего с той реальной картиной окисления, которая наблюдается в промышленном процессе. Во-вторых, в связи с тем, что в промышленном процессе содержащиеся в рецикловых потоках кумола ингибиторы полностью изменяют картину окисления — скорость реакций, конверсию и селективность. В-третьих, из-за того, что только пятая часть подаваемого в реакторы сырья представляет собой чистый кумол, а остальное — поступающие с других стадий фенольного процесса потоки кумола, содержащие кроме ингибиторов значительное количество других продуктов — натриевые соли, альдегиды, органические кислоты, вода, — которые существенно влияют на все показатели процесса. Поэтому подавляющее большинство результатов исследований окисления чистого кумола слишком далеки от реального промышленного процесса.

Вопрос о типе режима (кинетический или диффузионный) — не вполне корректен применительно к данному исследованию. Режим окисления в лабораторном реакторе такой же, как в промышленных реакторах. В последних режим, как правило, далек от диффузионно-

го, но и не является чисто кинетическим. Заметим, что в чисто кинетическом режиме не работает ни один из промышленных реакторов, поскольку механическое перемешивание фаз по ряду объективных причин вообще не применяется, а перемешивание фаз подаваемым потоком воздуха жестко ограничено условиями взрывоопасности, т.е. величиной максимально допустимой концентрации кислорода в отходящих из реакторов отработанных потоках воздуха. Следовательно, данные исследования относятся лишь к тем режимам, в которых проводится окисление кумола в промышленных реакторах — в реакторах каскадного типа, где перемешивание фаз осуществляется только подаваемым в реакторы воздухом. Таким образом, и удельное количество подаваемого в лабораторные реакторы воздуха, и содержание кислорода в отходящем из реактора потоке газа, и конверсия кумола, и температура, и давление, и подача в реакторы окисляемого продукта, и подготовка (обработка) сырья до окисления, и время пребывания в реакторе жидкой фазы — все эти параметры исследований соответствовали условиям окисления, имеющим место в промышленных реакторах каскадного типа.

Применительно к указанным условиям окисления кумола скорость окисления в принципе может зависеть от скорости растворения кислорода в жидкой фазе, но только при условии, что окисление кумола происходит исключительно растворенным в жидкой фазе кислородом и скорость реакций растворенного кислорода меньше скорости растворения кислорода в жидкой фазе. В проведенных исследованиях во всех экспериментах $W_{\text{раств}} \text{O}_2 \gg W_{\text{реакц}}$.

Состояние кислорода, перешедшего из газовой фазы в жидкую, применительно к растворителю, содержащему кумол, ГПК и другие продукты, является ключевым при исследовании рассматриваемых реакций окисления кумола. Если перешедший из газовой в жидкую фазу кислород находится в растворителе в гетерофазном состоянии (нерастворенном состоянии, например в виде очень небольших пузырьков), то к протекающим в системе реакциям должны быть применимы законы массопередачи. Если же кислород в жидкой фазе находится в гомогенном состоянии, т.е. растворен в жидкой фазе, то скорости реакций окисления, протекающих под влиянием этого кислорода, обязаны протекать и описываться законами для гомогенных реакций и в принципе не могут зависеть и не зависят от факторов массопередачи. Отсутствие в научной литературе данных о состоянии кислорода в рассматриваемой жидкой фазе, содержащей кумол, гидропероксид кумола, диметилфенилкабинол (ДМФК), ацетофенон (АЦФ) и дикумилпероксид (ДКП), привело к необходимости получения экспериментальных доказательств состояния кислорода в указанной реакционной среде.

Представления [1—10] о протекании реакции окисления кумола только за счет растворенного кислорода (гомогенная система), противоречившие наблюдаемым фактам зависимости скорости реакций окисления кумо-

ла в промышленном процессе от факторов массопередачи (гетерофазная система), привели к необходимости определения вклада и соотношения скоростей реакций, протекающих по гомогенному и гетерофазному путям, т.е. за счет растворенного кислорода ($\text{O}_2^{\text{ж}}$) и молекул кислорода, находящихся в газообразном состоянии ($\text{O}_2^{\text{г}}$) на границе раздела фаз газ—жидкость. Определение вклада двух указанных гипотетически возможных направлений реакции образования целевого продукта — гидропероксида кумола и побочных продуктов реакции окисления кумола применительно к условиям промышленного процесса — и является главной задачей данного исследования.

2. Экспериментальные исследования

Эксперименты проводили в стеклянном прямоточном реакторе барботажного типа в непрерывном режиме, т.е. с непрерывной подачей сырья и воздуха и с непрерывным отводом получаемого оксидата. Окисление осуществляли в течение нескольких часов до полной стабилизации состава продуктов в реакторе, т.е. до постоянной концентрации ГПК и побочных продуктов в реакторе и на выходе из реактора. На выходе из реактора концентрация кислорода в отходящих газах поддерживалась на уровне ~3—5% (об.), что обеспечивало избыток кислорода в сравнении с требуемым по стехиометрии для превращения кумола, а также протекание реакции в режимах, имеющих место в промышленных реакторах. Таким образом, при проведении опытов соблюдены следующие условия и параметры процессы:

- непрерывность процесса;
- непрерывность подачи и отбора окисляемого продукта;
- наличие предварительной обработки подаваемого в реактор сырья до окисления;
- постоянство количества подаваемого на единицу объема реактора воздуха; концентрации кислорода в отходящем из реактора потоке газа; величины конверсии кумола; температуры; давления; времени пребывания в реакторе жидкой фазы;
- поддержание стабильной и развитой цепи радикалов в реакторе, т.е. отсутствие индукционного периода.

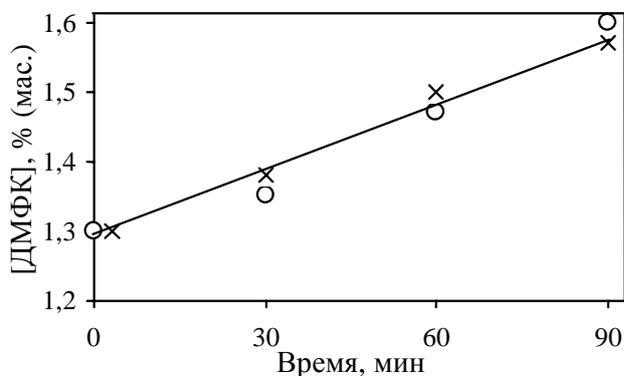
2.1. Состояние кислорода в реакционной среде

Несмотря на то что термин «растворенный» кислород прямо или косвенно очень часто применяется при описании процесса окисления кумола, физическое состояние, в котором находятся молекулы O_2 в реакционной среде (кумол, ГПК и другие продукты окисления), никем не изучалось и не рассматривалось.

Для выяснения состояния кислорода в жидкой фазе, содержащей кумол, ГПК, ДМФК и АЦФ, система была насыщена кислородом и осуществлено окисление кумола без перемешивания и при сильном перемешивании ($Re = \sim 40000$). Перемешивание насыщенной кислородом жидкой фазы осуществлялось по всей высоте реактора магнитной импульсной мешалкой вертикального хода.

Как уже отмечалось в разд. 1, если молекулы O_2 действительно растворены, т.е. в случае гомогенности рассматриваемых фаз (кумол и O_2), скорость реакции окисления кумола в жидкой фазе должна быть пропорциональна концентрации растворенного кислорода O_2^* и не должна зависеть от факторов массопередачи, в том числе от интенсивности перемешивания жидкой фазы, содержащей O_2 . Для такой гомогенной системы в условиях избытка кислорода по сравнению со стехиометрией для превращения никакого перемешивания не требуется. Газонасыщение жидкой фазы кислородом осуществлялось под давлением воздуха. Для этого через металлический реактор, находящийся под давлением 3 атм и $110^\circ C$, в течение короткого промежутка времени барботировался воздух в количестве, значительно превышающем необходимое для достижения предельно возможной концентрации кислорода в жидкой фазе $[O_2^*]_{пред.}$. Взятый для проведения эксперимента оксидат был того же состава, что и оксидат, полученный при окислении кумола в условиях барботажа воздуха через реактор. Он выдерживался при перемешивании и без него при той же температуре и давлении, что и в барботажном реакторе, но в отсутствие газовой фазы над жидкой, т.е. кумол окислялся только находящимся в жидкой фазе (продуктах реакции) кислородом, поскольку после насыщения жидкой фазы кислородом сырье и воздух в реактор не подавались. В ходе этого эксперимента из реактора периодически отбирали пробы образцов, но в условиях, исключающих контакт находившегося в реакторе оксидата с атмосферой и без изменения давления и температуры в реакторе. В отобранных пробах йодометрическим методом определяли концентрацию ГПК, а методом ГЖХ — образовавшиеся под влиянием растворенного кислорода побочные продукты.

Как показали результаты экспериментов, скорости образования не только ГПК, но и побочных продуктов процесса (ДМФК, АЦФ и ДКП) в отсутствие и при перемешивании жидкой фазы были одинаковы (рис. 1),



аналогичная картина наблюдается при температуре $120^\circ C$ (данные в статье не приведены).

Сопоставлением результатов в стеклянном и металлическом реакторах (опыты без перемешивания) показали, что материал, из которого выполнены реакторы, не оказывает заметного влияния на скорость распада ГПК и скорость образования побочных продуктов.

Равенство полученных скоростей реакций в опытах, проведенных с перемешиванием и без него, доказывает, что O_2 , который из газовой фазы вошел в жидкую (окисляемые продукты), находится в жидкой фазе в гомогенном (O_2^*), а не в гетерофазном (O_2^f) состоянии, и что факт окисления кумола растворенным кислородом действительно имеет место. В силу доказанной экспериментально гомогенности скорость реакций окисления кумола в жидкой фазе не зависит от факторов массопередачи, в том числе от степени перемешивания жидкой фазы, содержащей O_2 .

Одновременно было установлено, что селективность окисления кумола растворенным кислородом O_2^* чрезвычайно низка [$\sim 50\%$ (мол.) даже при сравнительно низкой температуре $110^\circ C$] в сравнении с селективностью, получаемой в тех же условиях (температура, давление, время пребывания продуктов в реакторе), но при барботировании воздуха через жидкую фазу [$> 90\%$ (мол.)]. Это очень значительное различие в селективностях, находящееся далеко за пределами погрешности определения, вынуждает сделать вывод, что реакция окисления кумола протекает по двум независимым направлениям: окисление молекулой кислорода (O_2^f) на границе раздела фаз газ—жидкость и растворенным в жидкой фазе кислородом (O_2^*).

2.2. Вклад O_2^* и O_2^f в реакции окисления кумола

Как уже отмечалось в разд. 1, в условиях окисления кумола в реакторе, куда подается воздух, скорость окисления в принципе может зависеть от скорости растворения кислорода в жидкой фазе, но это будет иметь место лишь при условии, что окисление кумола проис-

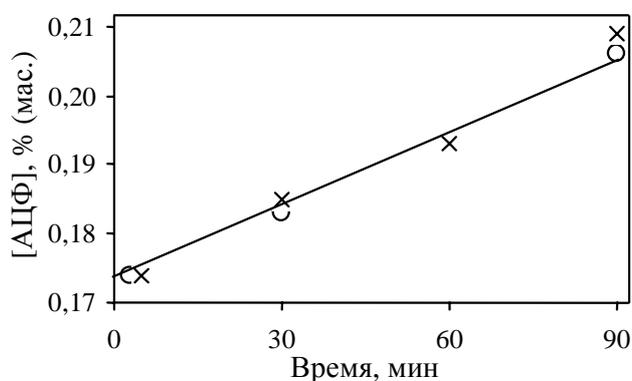


Рис. 1. Скорости образования продуктов в реакционной среде, насыщенной кислородом, при окислении кумола ($110^\circ C$, 3 атм. образование и превращение ГПК — см. рис. 6)

о — без перемешивания, х — с перемешиванием ($Re > 40000$)

ходит только и исключительно растворенным в жидкой фазе кислородом и при условии, что скорость его реакции (т.е. скорость потребления растворенного в жидкой фазе кислорода на протекающие химические реакции) меньше скорости растворения кислорода в жидкой фазе. В этом случае концентрация растворенного кислорода в жидкой фазе будет меньше, чем предельная растворимость $[O_2^*]_{\text{пред}}$ при рассматриваемых температуре, давлении, составе реакционной среды. Это приведет к изменению скорости образования ГПК при изменении температуры, поскольку последнее будет влиять на величину отклонения равновесной в реакторе концентрации O_2^* (в непрерывном процессе окисления всегда и при любых условиях устанавливается равновесие) от $[O_2^*]_{\text{пред}}$, что и будет приводить к изменению скорости образования ГПК в промышленном реакторе даже в условиях истинно кинетического режима и при неизменности факторов массопередачи. Вот почему чрезвычайно важно знать скорости растворения кислорода и образования ГПК в жидкой фазе в сравнении со скоростью этой реакции на границе раздела фаз газ—жидкость и определить соотношение количества продуктов, образующихся по этим двум направлениям.

В работе [11] концентрация $[O_2^*]_{\text{пред}}$ составляет при 110 °С и 3 атм 0,158%(мас.). В [12] установлено, что даже при низкой температуре (25 °С) в кумоле за 30 с при 3 атм растворяется более 50%(отн.) кислорода от предельной величины его растворимости. Таким образом, скорость перехода молекул O_2 из пузырьков воздуха газовой фазы в жидкую протекает очень быстро, а при повышении температуры скорость растворения газов в жидкой фазе возрастает.

В ходе барботажного окисления кумола в лабораторном реакторе при 110 °С и 3 атм по количеству получаемого на выходе из реактора продукта было установлено, что скорость образования ГПК составляет 4,81%(мас.)/ч (типичная скорость в промышленных реакторах каскадной технологии).

На основании указанных выше данных были определены скорость растворения кислорода в жидкой фазе и скорость его расходования на образование продуктов. Используя значение $[O_2^*]_{\text{пред}}$ и суммарное количество жидкой фазы в реакторе, было рассчитано количество ГПК/ч, которое должно было бы образоваться в реакторе, если бы весь имеющийся в жидкой фазе кислород расходовался на образование ГПК и реакция его образования протекала бы только за счет кислорода $[O_2^*]_{\text{пред}}$, перешедшего за этот же период времени (1 ч) из газовой в жидкую фазу. Это значение составляет 17%(мас.) ГПК/ч.

К сожалению, измеренных величин скорости растворения кислорода в кумоле при повышенных температурах в литературных данных нет, поэтому для анализа и расчетов результатов эксперимента принят самый жесткий вариант сопоставления скоростей, когда скорость растворения кислорода соответствует 25 °С (т.е. минимально возможная скорость растворения), а скорость

его расходования на химические реакции — 110 °С. Причем при расчетах намеренно было принято допущение, что скорость растворения кислорода на самом деле на 30%(отн.) ниже, чем следует из [13].

Результаты определения соотношения скоростей растворения и расходования кислорода на химические реакции приведены ниже:

$[O_2]_{\text{равн}}$ в системе [11], %мас. (грамм)	0,158 (0,142)
Скорость растворения O_2 [13], г/мин	0,0995
Скорость подачи в реактор, г/мин	
воздуха	0,0845
кислорода	0,018
Количество кислорода, пошедшее на образование продуктов окисления (рассчитано по полученному составу продуктов окисления кумола), г/мин	0,0164
Фактическая скорость образования ГПК, рассчитанная по кислороду, затраченному на ГПК, г/мин	0,015
Суммарная скорость образования ГПК, %(мас.)/ч	4,81
$W_{\text{раств } O_2} / W_{\text{расх}}$	6,07

Как видно, реакционная среда в условиях проводимого эксперимента очень быстро растворяет кислород воздуха по сравнению со скоростью потребления растворенного кислорода на химические реакции — в рассматриваемом опыте скорость растворения кислорода в 6 раз выше скорости его расхода на химические реакции ($0,0995/0,0164 = 6,07$). Количество растворенного кислорода в жидкой фазе 0,158%(мас.) (или 0,142 г) в состоянии обеспечить в условиях эксперимента скорость накопления ГПК не ниже 17%(мас.)/ч, в то время как в режиме барботажного окисления фактически образуется только 4,81%(мас.)/ч ГПК, несмотря на то что кислород в систему подается в избытке. Другими словами, даже если принять, что весь ГПК образуется только и исключительно за счет растворенного кислорода (ниже показано, что это допущение многократно завышено), то на реакции расходуетсся менее трети от имеющегося в жидкой фазе растворенного кислорода. А поскольку скорость растворения кислорода в 6 раз выше скорости его расхода, предельная концентрация растворенного кислорода в жидкой фазе остается в ходе окисления кумола подаваемым воздухом величиной постоянной, несмотря на протекание в жидкой фазе химических реакций. Последнее вынуждает сделать вывод, что если бы реакция окисления протекала только за счет растворенного кислорода, скорость реакции окисления не должна была бы зависеть от факторов массопередачи, так как доказано, что жидкая фаза гомогенна. Однако влияние факторов массопередачи в реакторах барботажного типа на скорость реакции чрезвычайно велико, что ставит под сомнение распространенную концепцию

окисления кумола только растворенным кислородом и вынуждает сделать вывод, что образование продуктов при окислении кумола протекает по крайней мере по двум независимым направлениям: на границе раздела фаз газ—жидкость и в жидкой фазе.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что скорость растворения кислорода в жидкой фазе заметно больше скорости образования ГПК ($W_{\text{раств } O_2} \gg W_{\text{реакц}}$) и потребление растворенного в жидкой фазе кислорода не отражается на величине $[O_2^*]_{\text{пред}} = \text{const}$. Аналогичные результаты были получены при проведении эксперимента при 120 °С.

Доказательство очень незначительного влияния растворенного в окисляемых продуктах кислорода O_2^* и определяющей роли кислорода O_2^r , находящегося в пузырьках воздуха газовой фазы, на скорость образования ГПК, было получено в эксперименте с непрерывным окислением кумола, включающем проверку скоростей образования ГПК и побочных продуктов на различных этапах процесса под влиянием O_2^r и O_2^* , а также скорости расходования ГПК в побочные продукты в результате термического распада ГПК. Окисление кумола осуществлялось тремя последовательными этапами, представленными на рис. 2.

Первый этап (область 1, рис. 2) соответствует окислению кумола кислородом воздуха в реакторе барботажного типа. Цель первого этапа эксперимента — определить общую (результатирующую) скорость образования ГПК, которая, как черный ящик, включает скорость образования ГПК под воздействием растворенного в продуктах кислорода O_2^* и кислорода O_2^r , находящегося в пузырьках воздуха газовой фазы, а также скорость расходования ГПК — термический его распад и все другие превращения ГПК в побочные продукты.

Окисление проводили в непрерывном режиме, т.е. с

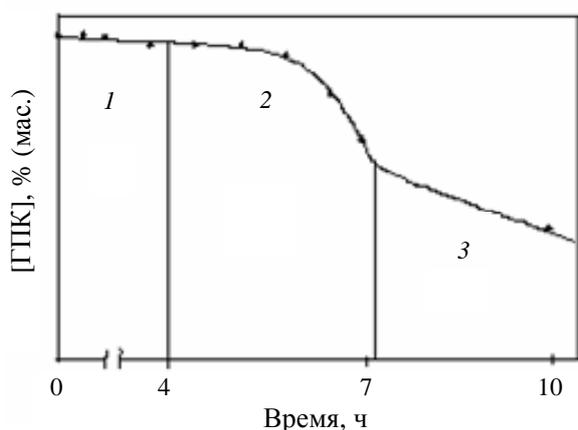


Рис. 2. Кривая образования и расходования ГПК (110 °С, 3 атм):

1 — зона окисления кумола кислородом воздуха и растворенным кислородом; 2 — зона окисления кумола только растворенным кислородом; 3 — зона термического распада ГПК в присутствии небольшого количества растворенного кислорода

непрерывной подачей сырья, содержащего 14%(мас.) ГПК (остальное — кумол и основные побочные продукты его окисления АЦФ, ДМФК и ДКП), поддержанием концентрации ГПК на выходе из реактора 22,4%(мас.), поддержанием в абгазах концентрации кислорода 5%(об.) Результирующая скорость образования ГПК на данном этапе эксперимента составляла 4,8%(мас.) ГПК/ч и была неизменной до полной стабилизации состава продуктов внутри и на выходе из реактора. После стабилизации состава продуктов в реакторе (4—5 ч) подачу сырья и воздуха в реактор прекращали. Одновременно реактор отсекали от контакта с атмосферой, чтобы исключить уход из продуктов окисления растворенного кислорода, и проводили второй этап эксперимента, в котором окисление продуктов производилось только растворенным кислородом, как это показано на рис. 1, но с тем отличием, что реакция осуществлялась более длительный период — до полного исчерпания кислорода.

На втором этапе эксперимента (область 2, рис. 2) определяли, с какой скоростью протекает реакция окисления кумола растворенным кислородом (воздух в реактор не подавался). Реактор находился под давлением воздуха, которое было на момент окончания первого этапа, а уровень продуктов в реакторе увеличивали путем подкачки в реактор кумола до такого уровня, чтобы в реакторе оставалось минимальное количество газовой фазы над продуктами окисления кумола. В результате в продуктах оставался только растворенный кислород, концентрация которого в момент прекращения подачи воздуха в реактор (граница раздела областей 1 и 2 отмечена вертикальной линией на рис. 2) равнялась концентрации растворенного кислорода при подаче в реактор воздуха (область 1). На втором этапе опыта (область 2) наблюдается заметное увеличение концентрации продуктов окисления кумола именно растворенным кислородом, количество которого в окисляемых продуктах достаточно велико. Причем количество дополнительно образующихся продуктов окисления на этапе 2, как показали данные ГЖХ-анализа и материального баланса, эквивалентно количеству растворенного кислорода. Последнее подтверждает, что концентрации ГПК определены с требуемой степенью точности.

На втором этапе скорость образования ГПК постепенно начинает снижаться вследствие расходования растворенного кислорода. Одновременно начинает снижаться концентрация ГПК из-за протекания реакций термического распада ГПК, т.е. область 2 — это этап образования и превращений ГПК в побочные продукты процесса под влиянием растворенного кислорода. Причем, в начальный период второго этапа, поскольку растворенного кислорода достаточно много из-за большого объема жидкой фазы, концентрация ГПК в окисляемых продуктах меняется незначительно: в интервале времени от 4 до 6 ч наблюдается плато. Когда заметная часть растворенного кислорода прореагировала (интервал времени от 6 ч до 10 ч 40 мин), концентрация ГПК в продуктах, окисляемых растворенным кислородом,

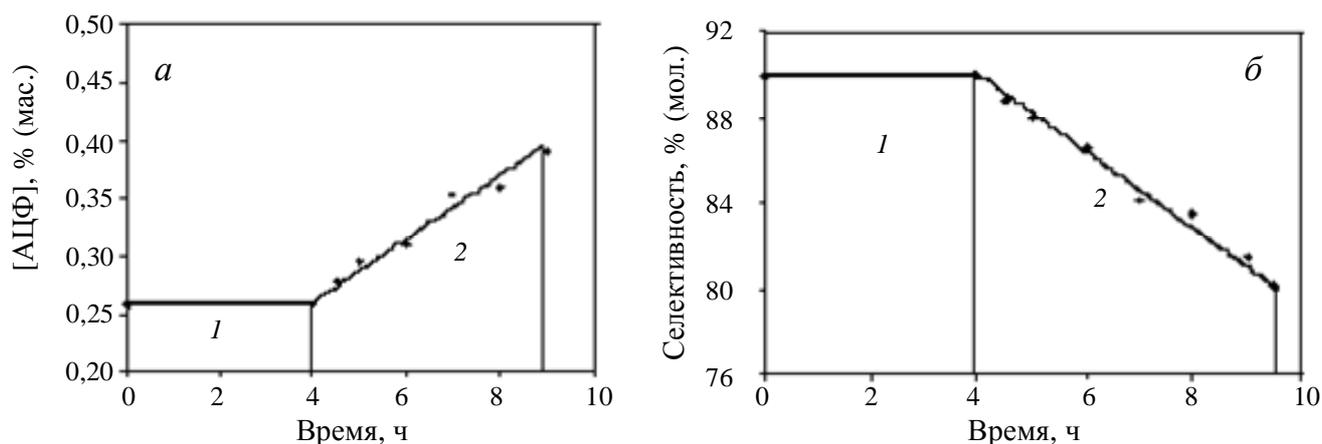


Рис. 3. Кинетика образования АЦФ под воздействием O_2^r и $O_2^ж$ (а) и селективность окисления кумола (б) кислородом O_2^r на границе раздела фаз газ—жидкость и кислородом $O_2^ж$ в жидкой фазе:

1 — зона окисления кумола кислородом воздуха, подаваемым в реактор O_2^r ; 2 — зона окисления кумола только растворенным в жидкой фазе кислородом $O_2^ж$ (воздух в реактор не подается)

заметно снижается за счет протекания реакций превращения ГПК.

На третьем этапе (область 3), когда растворенный кислород практически полностью прореагировал в ходе второго этапа, ГПК уже не образуется, а только расходуется в силу термического распада ГПК и одновременно протекающих реакций рекомбинации образующихся радикалов. Различие скоростей в областях 2 и 3 и значительно более высокая скорость реакций в области 2 вынуждает сделать вывод, что в присутствии растворенного кислорода происходит увеличение скорости рекомбинации образующихся радикалов, приводящих к росту выхода побочных продуктов. Указанное различие в скоростях распада ГПК может быть обусловлено тем, что в области 3 протекает только термический распад ГПК, в то время как в области 2 концентрация ГПК изменяется под воздействием двух параметров: термического распада ГПК и дополнительного распада ГПК под воздействием $O_2^ж$ с образованием побочных продуктов (рис. 3, а).

В ходе эксперимента на всех его этапах отбирали образцы проб и определяли содержание кумола, ГПК и ДМФК, АЦФ и ДКП. Данные ГЖХ-анализа и составленного на его основе материального баланса продуктов позволили установить, что в области 2 суммарное количество продуктов, окисленных растворенным кислородом, существенно возросло и растворенный кислород расходуется на образование побочных продуктов, концентрация которых в ходе второго этапа эксперимента растет с большой скоростью (табл. 1).

Причем, скорость образования указанных продуктов под воздействием $O_2^ж$ на отрезке времени 4—6 ч (область 2 рис. 2) несопоставимо выше, чем скорость образования этих же продуктов в области, где окисление осуществляется на границе раздела фаз (0—4 ч, область 1), т.е. под воздействием O_2^r .

Это увеличение скорости хорошо видно из рис. 3,а на примере образования АЦФ в области 1 и 2. Аналогичная картина наблюдается для ДМФК и ДКП (см. табл. 1), концентрация которых под влиянием $O_2^ж$ возрастает со значительно большей скоростью, чем на этапе окисления кумола, когда в реактор подается воздух (область 1).

Различие окисления кумола под влиянием O_2^r и $O_2^ж$ хорошо видно и при сопоставлении селективностей окисления на границе раздела фаз газ—жидкость (кислородом O_2^r) и в жидкой фазе (кислородом $O_2^ж$), представленное на рис. 3,б. Окисление растворенным кислородом протекает с чрезвычайно низкой селективностью (~50% мол.) по сравнению с селективностью на границе раздела газ—жидкость (90% мол.).

На втором этапе, как уже отмечалось, под влиянием $O_2^ж$ идет окисление кумола с образованием ГПК и его одновременное превращение в побочные продукты. Причем в условиях данного эксперимента сначала соблюдается равенство скоростей образования и расходования ГПК на образование побочных продуктов (плато на рис. 2), т.е.

$$W_{ГПК} = W_{\Sigma \text{ прод}} \quad (1)$$

А в интервале от 5 ч 40 мин до 7 ч 20 мин, когда концентрация растворенного кислорода становится мала, скорость образования ГПК значительно меньше скорости его расходования на побочные продукты:

$$W_{ГПК} \ll W_{\Sigma \text{ прод}} \quad (2)$$

причем граничное значение концентрации ГПК, когда весь растворенный кислород прореагировал, в ходе данного конкретного опыта при давлении 3 атм составляет 21,4%(мас.). Граничное значение для данного эксперимента равно:

$$[ГПК]_{\text{кон}} = 21,4\%(\text{мас.}) \quad (3)$$

Таблица 1

Материальный баланс продуктов окисления кумола растворенным кислородом (110 °С, 3 атм)

Продукт	Состав, %(мас.)					Конверсия, %	Селективность, O ₂ ^ж , %
	АЦФ	ДМФК	ГПК	ДКП	Кумол		
Шихта на стадию окисления кислородом воздуха	0,18	1,24	13,80	0,07	84,71	12,23	89,07
Продукты со стадии окисления кислородом воздуха	0,26	1,81	22,47	0,13	75,33	19,67	89,96
Продукты окисления растворенным кислородом							
Время, мин							
0	0,26	1,81	22,47	0,13	75,33	19,67	89,96
33	0,28	2,05	22,41	0,16	75,10	19,92	88,81 0,031
60	0,30	2,21	22,40	0,20	74,90	20,19	88,00 0,064
120	0,31	2,50	22,33	0,23	74,63	20,35	86,62 0,073
Продукты термического распада ГПК							
180	0,35	2,97	21,70	0,30	74,69	20,36	84,13
210	0,35	2,91	21,22	0,29	75,23	19,93	84,08
300	0,39	3,33	20,98	0,37	74,93	20,22	81,92
400	0,46	4,13	20,55	0,46	74,39	20,75	78,20

На основании данных эксперимента, приведенных на рис. 2 и в табл. 1, рассчитаны скорости образования ГПК на границе раздела газ—жидкость и в жидкой фазе при 3 атм и 110 °С. Совместное решение уравнений материального баланса (1), (2), граничных условий (3) и скорости образования побочных продуктов (либо скорости падения концентрации ГПК в области 2, рис. 2) позволяет легко определить скорость образования ГПК в присутствии растворенного кислорода: $W_{ГПК} = 0,19\%$ (мас.) ГПК/ч.

На первом этапе (область 1) скорость образования ГПК равна сумме скоростей:

$$W_{O_2^r} + W_{O_2^ж} = 4,8\% \text{ (мас.) ГПК/ч} \quad (4)$$

Совместное решение (1)—(4) дает вклад каждого из направлений реакции окисления кумола с образованием ГПК (табл. 2).

Аналогичным образом были найдены искомые значения скоростей для опыта при давлении 1 атм — в табл. 2 приведены только конечные результаты расчетов.

Указанный подход определения скорости образования ГПК в условиях равенства скоростей образования и

расходования ГПК (см. рис. 2, область 2) является единственно возможным, поскольку при равенстве указанных скоростей кинетическая кривая образования ГПК отсутствует в силу одновременно протекающего расходования ГПК, т.е. $d[ГПК]/dt = 0$. В то же время на плато этот общеизвестный кинетический прием определения скорости реакции путем приведения кривой падения концентрации *i*-го продукта к условию, когда скорости его образования и расходования равны, является более точным, чем определение скорости реакции с помощью констант скорости по кинетической модели для сложной схемы многочисленных и одновременно протекающих реакций этого продукта, тем более, что индивидуальные константы скорости неизвестны или их определяют в рамках аппроксимаций и сомнительных допущений.

Применительно к данному конкретному случаю концентрация ГПК на плато является величиной практически постоянной. Подтверждает указанный факт ($d[ГПК]/dt = 0$) и неизменность скорости образования побочных продуктов в присутствии растворенного кислорода (см. рис. 1 и б).

Таблица 2

Скорость образования ГПК в процессе окисления кумола (110 °С)

Давление, атм	Скорость образования ГПК, %(мас.)/ч					
	$W_{O_2^r}$	$W_{O_2^ж}$	$W_{O_2^{общ}}$	$W_{O_2^r}/W_{O_2^ж}$	Доля вклада в общую скорость, %(отн.)	
					$W_{O_2^r}$	$W_{O_2^ж}$
3	4,62	0,19	4,81	24,3	96	4
1	3,46	0,02	3,48	173	99,4	0,6

Причина погрешности в определении скорости образования ГПК под влиянием растворенного кислорода состоит не в примененном методе как таковом, а в неучете в общем балансе скоростей $W_{O_2^{общ}} = W_{O_2^r} + W_{O_2^ж} = 4,8\%$ (мас.) ГПК/ч скорости терми-

ческого распада ГПК ($W_{\text{терм}}^{\text{ГПК}}$). Однако эта намеренно допущенная неточность позволяет, во-первых, упростить решение задачи определения $W_{\text{O}_2}^{\text{ж}}$, а во-вторых, очень незначительно отражается на величине отношения $W_{\text{O}_2}^{\text{г}}/W_{\text{O}_2}^{\text{ж}}$, являющегося одной из основных целей данного исследования.

В условиях проведенных экспериментов скорость образования ГПК $W_{\text{O}_2}^{\text{г}}$ примерно в 24 раз больше, чем $W_{\text{O}_2}^{\text{ж}}$ (см. табл. 2) при давлении 3 атм и в 173 раза больше при 1 атм. Столь высокое различие скоростей доказывает, что реакция окисления кумола протекает в основном (~96% отн.) за счет молекул газообразного, а не растворенного кислорода, как предполагалось в работах [1—10].

На основании полученных данных рассчитана скорость расходования растворенного кислорода на реакции образования ГПК, ДМФК, АЦФ и ДКП. В частности, в условиях эксперимента при давлении 3 атм и 110 °С количество кислорода, потребляемого на химические реакции окисления кумола (0,033 г/ч), в 4,3 раза меньше, чем количество растворенного в жидкой фазе кислорода (0,142 г) (см. рис. 2, область 2). Полученный результат, свидетельствующий о низкой скорости окисления за счет растворенного кислорода (несмотря на его значительное по массе количество в реакционной среде), является еще одним доказательством второстепенной роли растворенного кислорода в отношении образования основного продукта реакции.

Следует отметить, что вид и характер кривых между областями 2 и 3 на рис. 2, т.е. падение концентрации ГПК после плато, не является следствием погрешности определения концентрации ГПК, а происходит из-за превращения ГПК в побочные продукты (см. рис. 2, область 2), что доказано данными материального баланса, и вследствие чисто термического (т.е. в отсутствие $\text{O}_2^{\text{ж}}$) распада ГПК в побочные продукты (см. рис. 2, область 3). Изменение наклона кривых концентрации ГПК при переходе из области 2 в 3 (резкий «перелом») — это следствие не погрешности определения концентрации ГПК, а изменения скорости превращения ГПК:

— из-за одновременно протекающих реакций превращения ГПК под воздействием $\text{O}_2^{\text{ж}}$ и термического распада ГПК, т.е. $W_{\text{O}_2}^{\text{ж}} + W_{\text{терм}}$ (область 2);

— из-за термического превращения ГПК в побочные продукты (область 3);

— вследствие того, что $W_{\text{O}_2}^{\text{ж}} + W_{\text{терм}} > W_{\text{терм}}$ (в областях 1—3).

Увеличение давления с 1 до 3 атм (рис. 4), т.е. увеличение концентрации $\text{O}_2^{\text{ж}}$, закономерно приводит к росту суммарной скорости реакции образования ГПК. Однако вклад реакции за счет растворенного кислорода $\text{O}_2^{\text{ж}}$ в общую скорость при 1 атм незначителен, а в интервале 1—3 атм составляет 0,6—3%(отн.) (см. табл. 2).

Из рис. 4 видно, что характер изменения концентрации ГПК в присутствии $\text{O}_2^{\text{ж}}$ при давлении 1 атм линейный, в отличие от такового при 3 атм. Однако полученная линейная зависимость при атмосферном давлении

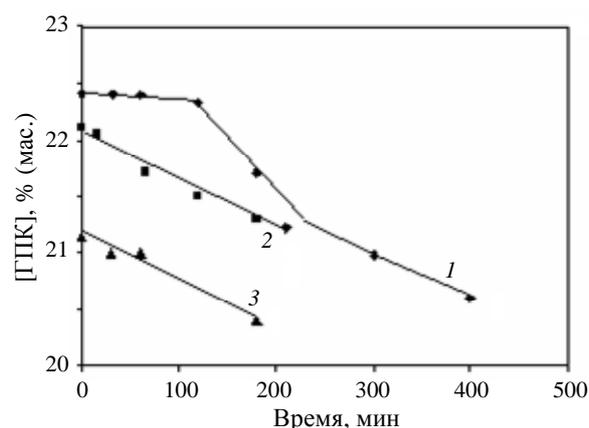


Рис. 4. Кинетика образования и расходования ГПК под влиянием растворенного кислорода $\text{O}_2^{\text{ж}}$ при переменном давлении воздуха в реакторе:

1 — 3 атм; 2 — 1 атм; 3 — термический распад ГПК в среде инертного газа (азот), 3 атм

на самом деле не входит в противоречие с результатами при давлении 3 атм, а напротив, полностью их подтверждает. Отсутствие на зависимости 2 плато объясняется тем, что количество растворенного кислорода в жидкой фазе при 1 атм по крайней мере в 3 раза меньше, чем при 3 атм. Поэтому в опыте при давлении 1 атм скорость окисления кумола за счет значительно меньшей концентрации растворенного кислорода в ГПК недостаточна, чтобы компенсировать превращение ГПК в продукты термического распада. Величина концентрации ГПК сразу после начала эксперимента при 1 атм начинает снижаться, не проходя через плато, как это имеет место при давлении 3 атм, где концентрация $\text{O}_2^{\text{ж}}$ и соответственно скорость окисления кумола в ГПК в несколько раз выше.

Еще более убедительные доказательства образования ГПК и его расходования в присутствии $\text{O}_2^{\text{ж}}$ получены в экспериментах при давлении 5 и 8 атм (рис. 5). Как видно, чем выше давление (т.е. чем выше концентрация $\text{O}_2^{\text{ж}}$), тем больше образуется ГПК. Но после достижения максимума (или плато) концентрации ГПК начинает с такой же большой скоростью расходоваться на образование побочных продуктов под воздействием $\text{O}_2^{\text{ж}}$. При этом расходование ГПК в присутствии высокой концентрации $\text{O}_2^{\text{ж}}$ протекает со значительно более высокой скоростью, чем на последующем этапе, когда $\text{O}_2^{\text{ж}}$ уже почти весь прореагировал и падение концентрации ГПК объясняется термическим распадом.

Поведение ГПК, если рассматривать все вместе данные при давлениях 1—8 атм (см. рис. 2, 4 и 5), полностью укладывается в общую картину влияния концентрации растворенного кислорода, несмотря на внешне различный характер кривых накопления и расходования ГПК. По сути характер кривых накопления ГПК определяется соотношением скоростей образования и расходования ГПК в присутствии $\text{O}_2^{\text{ж}}$, а именно:

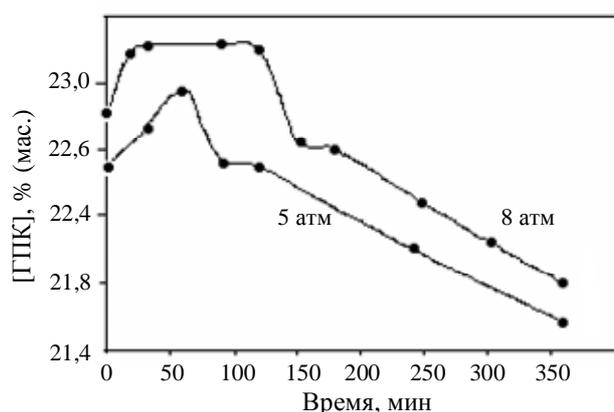


Рис. 5. Влияние давления на скорость образования и расходования ГПК под воздействием растворенного кислорода при 110 °С

— когда концентрация растворенного кислорода достаточно велика (при давлении 5—8 атм), т.е. $W_{ГПК}^{обр} \gg W_{ГПК}^{расх}$, наблюдается увеличение концентрации ГПК;

— когда $W_{ГПК}^{обр} = W_{ГПК}^{расх}$, наблюдается плато на кривой образования ГПК;

— когда $W_{ГПК}^{обр} \ll W_{ГПК}^{расх}$, наблюдается немедленное падение концентрации ГПК и в начальный момент реакции, и в последующий период времени (опыт при 1 атм);

— чем выше концентрация растворенного кислорода, тем больше скорость превращения ГПК в побочные продукты.

Общеизвестными условиями максимального образования ГПК и минимального образования побочных продуктов является соблюдение определенного соотношения скорости образования радикалов и их рекомбинации, а именно скорость образования радикалов $ROO\bullet$ по реакции $R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$ должна быть значительно больше скорости реакции квадратичного обрыва цепей, приводящего к образованию ДМФК и АЦФ.

Применительно к рассматриваемому эксперименту окисления кумола только растворенным кислородом оказалось, что при 1 атм реакция $R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$, приводящая к образованию ГПК, протекает в очень незначительной степени. В этих же условиях реакция термического распада ГПК с образованием радикала $RO\bullet$, приводящего к образованию ДМФК и АЦФ, протекает с более высокой скоростью, отвечающей кинетике термического распада ГПК в атмосфере азота (см. рис. 4).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что количество радикалов $ROO\bullet$, образующихся под влиянием только O_2 либо мало, что и приводит к довольно низкому выходу ГПК в жидкой фазе, либо они претерпевают превращения, приводящие в итоге к побочным продуктам (ДМФК, АЦФ и т.д.). Низкий выход ГПК может быть следствием и обеих указанных причин.

Прямые доказательства превращения ГПК в побочные продукты под влиянием O_2 получены в рамках

эксперимента, представленного на рис. 6 и рис. 1, проведенного без перемешивания и с перемешиванием жидкой фазы, насыщенной кислородом, но с более частым и более коротким по интервалу времени отбором проб, чем представлено на рис. 2 (область 2—плато).

Как видно из анализа рис. 6 и рис. 1, под влиянием O_2 происходит достаточно быстрое образование и одновременное быстро протекающее расходование ГПК в побочные продукты реакции. Вследствие этого за период времени, даже заметно меньший, чем общее время пребывания продуктов в реакторе при барботажном окислении, результирующая концентрация ГПК в продуктах реакции значительно снижается, т.е. предположение, что $ROO\bullet$, образующиеся под влиянием O_2 , претерпевают достаточно быстрые превращения в ГПК и последующее превращение в побочные продукты получило экспериментальное подтверждение.

Дополнительным доказательством сделанного вывода являются разные количества образующихся побочных продуктов при одинаковой температуре и разных давлениях (3 и 1 атм). Реакционная среда этих опытов отличается только концентрацией O_2 и чем выше давление (выше концентрация O_2), тем большее количество побочных продуктов образуется в ходе химических превращений радикалов. В частности, при 3 атм в результате взаимодействия молекул O_2 с молекулами кумола на втором этапе образуется ровно столько радикалов $ROO\bullet$, дающих ГПК, сколько их расходуется в реакции рекомбинации с образованием побочных продуктов. При давлении 1 атм, когда концентрация растворенного кислорода в реакционной среде мала, скорость образования $ROO\bullet$, приводящего к образованию ГПК в жидкой фазе, тоже мала, и превращение радикалов $ROO\bullet$, приводящих к побочным продуктам практически не происходит именно в силу очень низкой концентрации растворенного кислорода в жидкой фазе. В результате селективность окисления при 1 атм достаточно высокая и заметно выше, чем при давлении 3 атм, при котором концентрация O_2 в 2,84 раза больше.

Сравнение полученных соотношений скоростей $W_{O_2^r}/W_{O_2}$ образования ГПК (см. табл. 2) приводит к

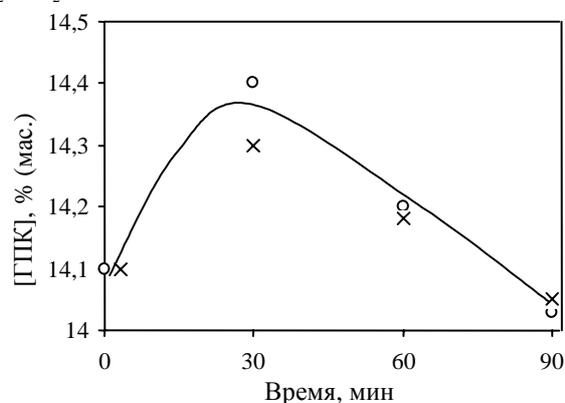


Рис. 6. Кинетика образования и превращения ГПК под влиянием O_2 (110 °С, 3 атм):

o — без перемешивания; x — с перемешиванием ($Re > 40000$)

закономерному выводу о преобладающем образовании ГПК на границе раздела газ—жидкость, т.е. воздействие молекул O_2^g и O_2^k на окисляемые продукты принципиально различно, что и приводит к значительно отличающимся значениям $W_{O_2^g}$ и $W_{O_2^k}$. Логичным объяснением получаемых различий может быть состояние молекул кислорода O_2^g на границе контакта фаз и молекул растворенного кислорода O_2^k . В частности, маловероятно, что молекулы кислорода, находящиеся в газовой фазе, и молекулы кислорода, растворенные в жидкой фазе, обладают одинаковой реакционной способностью. Если молекулы O_2^g представляют собой чисто механическую (физическую) смесь с молекулами азота, то вряд ли корректно рассматривать молекулы O_2^k как чисто механическую смесь с молекулами продуктов, в которых кислород растворен. Скорее всего, O_2^k вступает в тот или иной вид физических или химических взаимодействий с молекулами ГПК, ДМФК и АЦФ, вызывающих, в частности, образование ассоциатов (димеров, тримеров и т.д.) за счет водородной связи. В результате молекулы O_2^k будут сольватированы молекулами реакционной среды, в отличие от молекул O_2^g , находящихся в пузырьках воздуха газовой фазы. По сути именно различия скоростей превращения $ROO\cdot$ в побочные продукты при низком и высоком содержании растворенного кислорода в жидкой фазе определяют разницу селективностей окисления кумола кислородом воздуха в барботажных реакторах, поскольку селективность окисления кислородом O_2^g на границе раздела фаз всегда высокая и, скорее всего, мало зависит от давления в пузырьках воздуха. Таким образом, молекулы O_2^g и O_2^k по отношению к молекуле окисляемого кумола и соответственно по отношению к образуемому радикалу $ROO\cdot$ ведут себя принципиально различным образом.

Разумеется, неверно отбрасывать из рассмотрения фактор времени контакта обоих типов кислородных молекул с окисляемым кумолом. Время контакта O_2^g с кумолом на границе раздела фаз очень мало и исчисляется минутами (время подъема пузырьков воздуха), а время контакта O_2^k с кумолом и содержащимся в последнем ГПК исчисляется часами в виду большого количества (по массе) растворенного кислорода в окисляемых продуктах и неизменности его концентрации из-за высокой скорости растворения кислорода.

Очень большое значение соотношения $W_{O_2^g}/W_{O_2^k} > 100$ в сочетании при 1 атм с фактом $W_{\text{раств } O_2} \gg W_{\text{реакц}}$ позволило полностью исключить распространенную концепцию [1—10] о главном направлении протекания реакции образования ГПК под влиянием растворенного кислорода. Подтверждением указанного является факт, что при давлении 1 атм концентрация растворенного в жидкой фазе кислорода чрезвычайно мала, чтобы в сколь-нибудь заметной мере определять скорость образования ГПК. Тем не менее в промышленном процессе окисления кумола при атмосферном давлении достигается промышленно приемлемая производительность реакторов по получаемому ГПК. Все указанные выше

факты позволяют сделать трудно опровержимый вывод, что преобладающий путь образования ГПК — реакция O_2^g с кумолом на границе раздела фаз газ—жидкость.

2.3. Влияние давления

С ростом давления происходит нивелирование влияния таких параметров массопереноса, как размер пузырьков и скорость их всплытия, но концентрация растворенного в жидкой фазе кислорода продолжает расти [11]. Данный эффект, при прочих равных условиях, позволяет произвести оценку влияния растворенного в жидкой фазе кислорода на скорость образования ГПК и основных побочных продуктов. Если реакция окисления действительно протекает с участием только растворенного кислорода, то это должно вызывать прямо пропорциональный и линейный рост скорости реакции образования ГПК. Однако характер увеличения скорости при росте давления принципиально иной: скорость возрастает до определенной величины давления, а затем выходит на плато и перестает зависеть от давления, т.е. от концентрации растворенного кислорода (рис. 7).

Аналогичная по характеру «экспоненциальная» зависимость получена в [4] при окислении тетралина. Характер кривой авторы объясняют изменением механизма реакции — сменой лимитирующей стадии под влиянием увеличивающейся концентрации растворенного в жидкой фазе кислорода, т.е. тем, что окисление начинает контролироваться не реакцией (1) $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ (т.е. $W \sim [O_2] \sim P_{O_2}$), а реакцией (2) $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$ (т.е. W не зависит от P_{O_2}). Однако предположение авторов [4], что причиной снижения скорости реакции является смена механизма реакции, может быть с полным основанием выведено из рассмотрения из-за доказанного выше (см. табл. 2) очень незначительного вклада O_2^k [~4%(отн.)] в суммарную скорость образования ГПК.

Как показано в разд.2.2 и табл. 1, основной вклад в общую скорость образования ГПК вносит O_2^g . Поэтому причинами, приводящими к постепенному снижению скорости по мере роста давления, являются только те факторы, которые относятся к изменению гидродина-

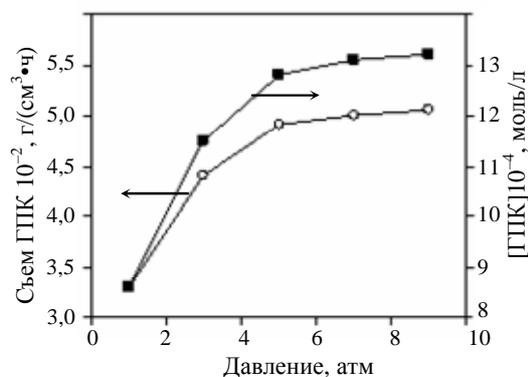


Рис. 7. Зависимость концентрации ГПК и сьема ГПК от давления при 110 °C

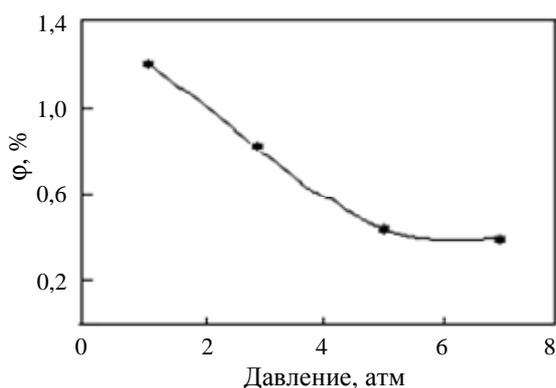


Рис. 8. Зависимость газосодержания φ от давления в реакторе

мических параметров, а именно, величина поверхности пузырьков воздуха, их количество и время контакта пузырьков воздуха с окисляемым продуктом. Ярким тому примером и доказательством служит антибатность кривых съема ГПК (см. рис. 7) и газосодержания φ от давления (рис. 8). По мере увеличения давления с пузырьками воздуха происходит ряд изменений: общая поверхность уменьшается в ~1,7 раза (табл. 3), а газосодержание уменьшается в ~3 раза (рис. 8). В результате эти изменения приводят к закономерному снижению скорости реакции.

В то же время рост давления приводит к линейному увеличению концентрации растворенного в жидкой фазе кислорода O_2^* . В соответствии с [1—10] следовало бы ожидать увеличения общей скорости образования ГПК и соответственно увеличения съема ГПК с единицы объема реактора. Если рассматривать полученные результаты сугубо формально, то именно это и наблюдается (см. рис. 7). Однако, поскольку доля ГПК, образующегося при реакции кумола с растворенным кислородом, очень мала (см. табл. 2) по сравнению с долей других направлений реакции (за счет O_2^f), вклад первого из указанных направлений образования ГПК очень незначителен. Помимо этого, увеличение концентрации растворенного кислорода в жидкой фазе приводит к значительному возрастанию скорости превращения ГПК

(см. рис. 6) и рекомбинации радикалов $ROO\bullet$ в побочные продукты. Результирующим эффектом указанных факторов, действующих на скорость реакции образования ГПК в противоположных направлениях, является наблюдаемое постепенное снижение скорости реакции по мере увеличения давления выше 4 атм и выход скорости реакции на плато при давлении > 5 атм (см. рис. 7). Кроме указанных чисто химических факторов, приводящих к снижению скорости образования ГПК выше 5 атм, важную роль играют и чисто физические, относящиеся непосредственно к кислороду, находящемуся в пузырьках воздуха (рис. 8, 9, табл. 3).

Характер изменения съема ГПК при увеличении давления говорит о том, что общая скорость реакции складывается из двух составляющих: скорости образования ГПК под влиянием O_2^f и под влиянием O_2^* , т.е. $W_{общ} = W_{O_2^f} + W_{O_2^*}$. Получаемый вид зависимости съема $G_{гпк} = f(P)$ в условиях, когда изменение концентрации растворенного кислорода значительно меньше, чем суммарное изменение поверхности пузырьков и газосодержания, возможен только при условии $W_{O_2^f} > W_{O_2^*}$. Таким образом, на этапе увеличения давления от 1 до 5 атм вклад O_2^f в общую скорость реакции окисления является преобладающим и $W_{O_2^f} \gg W_{O_2^*}$, что и приводит к линейному возрастанию скорости реакции и соответственно к росту съема ГПК.

На этапе от 5 до 9 атм вклад O_2^f в общую скорость реакции окисления снижается в силу уменьшения поверхности пузырьков и газосодержания, а некоторое небольшое увеличение $W_{O_2^*}$ за счет увеличения концентрации растворенного кислорода настолько мало, что не позволяет компенсировать значительное падение $W_{O_2^f}$. Вследствие этого, результирующая $G_{гпк}$ выходит на плато (см. рис. 7) и практически перестает зависеть от давления. Размер пузырьков с увеличением давления в реакторе сначала уменьшается пропорционально давлению, а затем, после достижения 4 атм, их размер уменьшается менее значительно до предельного минимального размера (рис. 9). Соответственно зависимость σ , мм = $f(P)$ обязана при увеличении давления постепенно выйти на плато из-за предела сжимаемости пузырьков воздуха.

Таблица 3

Расход воздуха, газосодержание φ и площадь пузырьков S и в зависимости от давления			
Давление, атм	Расход воздуха на входе в реактор, л/ч	φ, %	S, мм ²
9	0,55	0,36	1901
7	0,7	0,39	1979
5	0,95	0,44	1943
3	1,4	0,83	2893
1	1,8	1,22	3370

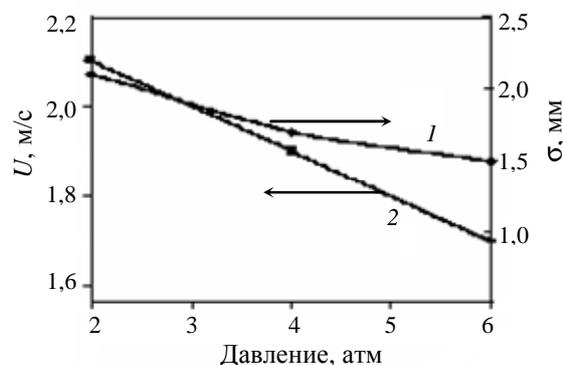


Рис. 9. Зависимость размера пузырьков σ и скорости их всплытия U от давления

Скорость всплытия пузырьков U линейно снижается с ростом давления (рис. 9), т.е. характер зависимостей σ , мм = $f(P)$ и U , м/с = $f(P)$ принципиально различается («экспоненциальный» и линейный), что не может не повлиять на характер зависимости $[ГПК] = f(P)$ в разных режимах окисления кумола. Оба рассматриваемых фактора массопередачи увеличивают скорость образования ГПК в силу увеличения времени контакта и поверхности контакта газ—жидкость, т.е. увеличивают долю реакции под влиянием O_2^r при росте давления в реакторе.

Постепенно при увеличении давления указанные физические факторы, воздействующие на O_2^r , приходят к предельным минимальным значениям. К минимальному значению приходит и величина газосодержания (см. рис. 8). В результате скорость реакции окисления выходит на плато и перестает зависеть от давления (см. рис. 7). Следовательно, факторы, относящиеся непосредственно к состоянию O_2^r (размер пузырьков воздуха, давление в пузырьках воздуха, их поверхность и скорость подъема по высоте реактора) и определяющие физическое состояние кислорода в газовой фазе, приводят к изменению скорости реакции на границе раздела газ—жидкость. Но в любом случае представленные кривые накопления ГПК и съема ГПК с единицы объема реактора (см. рис. 7) являются результирующими характеристиками, которые описывают суммарное протекание реакции по обоим направлениям — за счет O_2^r и за счет O_2^* , вклад которых в общую скорость реакции принципиально различен.

2.4. Влияние концентрации кислорода в окисляющем агенте

В данной серии экспериментов окисление проводили с использованием окисляющего агента — смеси азота и кислорода. На рис. 10 представлены результаты опытов при переменном содержании кислорода в окисляющем агенте: концентрация O_2 менялась от 10 до 21%(об.). Причем массовое количество подаваемого O_2 и количество растворенного кислорода в жидкой фазе во всех опытах поддерживались одинаковыми, чтобы исключить воздействие этих факторов на скорость образования ГПК.

Как показали результаты экспериментов (рис. 10, табл. 4), съем ГПК с единицы объема реактора (т.е. скорость окисления кумола) является величиной постоянной, несмотря на переменную концентрацию кислорода в окисляющем агенте, переменное время контакта O_2 с кумолом и значительно отличающийся уровень перемешивания фаз. Отсутствие изменения скорости реакции при изменении факторов перемешивания косвенно свидетельствует о том, что реакция окисления протекает либо в кинетической области, либо близкой к кинетической.

Таким образом, фактором, определяющим конверсию кумола и выработку ГПК, является не концентрация кислорода в окисляющем агенте и не концентрация растворенного в жидкой фазе кислорода, которая в ус-

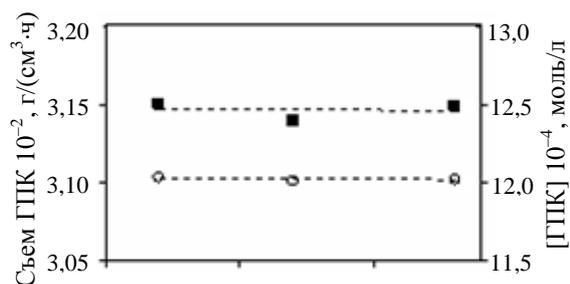


Рис. 10. Зависимость концентрации ГПК и съема ГПК с единицы объема реактора при переменном содержании кислорода в подаваемом в реактор окисляющем агенте (100 °С, 5 атм)

■ — ГПК; ○ — съем ГПК

Таблица 4

Характеристика режимов окисления кумола при переменной [O₂] в окисляющем агенте (100 °С, 5 атм)

[O ₂] _{вх} , %	Расход воздуха, л/ч	φ, %	S _{пуз} , мм ²	U _{пуз} , м/с
21	2	0,63	3225	0,16
15—16	3,5	1	4059	0,17
10—11	6	1,8	8009	0,2

ловиях каждого из опытов является величиной постоянной, а количество (по массе) кислорода, поданного в реактор и находящегося в виде O_2^r на границе раздела фаз. Кроме того, постоянство скорости образования ГПК подтвердило, что даже значительное изменение концентрации кислорода в поднимающихся по высоте реактора пузырьках окисляющего агента не меняет движущую силу процесса, а изменяющееся время контакта окисляющего агента с кумолом по крайней мере в рассмотренном диапазоне не влияет на скорость растворения пузырьков кислорода в жидкой фазе, и скорость растворения кислорода не лимитирует скорость окисления кумола в изученном диапазоне концентраций O_2 в окисляющем агенте.

Поскольку количество растворенного в жидкой фазе кислорода в рассматриваемых опытах остается неизменным, скорость реакции определяется количеством кислорода, прошедшего через реактор в газовой фазе (O_2^r).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

— скорость образования ГПК не зависит от концентрации O_2 в поступающем в реактор газе (рис. 10);

— кислород, находящийся на границе раздела фаз газ—жидкость принимает непосредственное участие в реакции окисления кумола и определяет количество выработки образовавшегося ГПК.

Все это дополнительно подтверждает, что количественные вклады O_2^r и O_2^* в общую скорость реакции и

количество образующегося ГПК принципиально различны и превалирует O_2^r .

2.5. Влияние расхода воздуха

В опытах при переменном расходе воздуха ключевыми изменяющимися факторами являются поверхность и время контакта фаз газ—жидкость, влияющих на скорость реакции, протекающей за счет кислорода, подаваемого в реактор (рис. 11, табл. 4, 5).

Таблица 5

Изменение факторов массопередачи при переменном расходе воздуха

Расход воздуха, л/ч	$[O_2]_{абгаз}$, % (об.)	ϕ , %	$S_{пуз}$, мм ²	$U_{пуз}$, м/с
3	1	1,46	7070	0,165
7	2	2,97	10736	0,22
10	8	4,18	11596	0,24
16	12	6,53	15235	0,265

Линейная зависимость роста концентрации ГПК с увеличением подачи воздуха (при $P = const$, рис. 11), т.е. $[ГПК] = f(V_{возд})$ является одним из доказательств значительного влияния факторов массопередачи на скорость реакции окисления кумола. А поскольку факторы массопередачи отражают влияние именно газообразного кислорода на скорость реакции, то линейная зависимость $[ГПК] = f(V_{возд})$ относится к реакции окисления кумола, протекающей на границе раздела газ—жидкость. В данном случае этими факторами, влияющими на скорость реакции образования ГПК, являются общая поверхность пузырьков воздуха, их размер и скорость подъема этих пузырьков по высоте реактора (табл. 5).

Экспериментально полученный результат значительной зависимости скорости реакции от указанных факторов массопередачи является доказательством протекания реакции окисления кумола кислородом, нахо-

дящимся именно в газовой фазе (O_2^r). В противном случае, если бы реакцию вел только растворенный в жидкой фазе кислород, концентрация которого в рассматриваемой серии экспериментов является постоянной, указанные факторы массопередачи вообще не могли бы влиять на скорость данной реакции.

Дополнительным подтверждением являются результаты опытов (рис. 12) по непрерывному окислению кумола, проводимых при переменном количестве подаваемого воздуха, но с поддержанием постоянной конверсии кумола (постоянной концентрации ГПК на выходе из реактора). Условия экспериментов: 110 °С; 5 атм; [ГПК] на выходе из реактора равно ~23,5% (мас.); подача сырья в реактор — переменная величина (от 60 до 72 мл/ч).

Формально подходу к данным рис. 11 и 12 и факту роста скорости образования ГПК при увеличении подачи воздуха (т.е. при снижении конверсии кислорода, подаваемого в реактор), можно сделать вывод, что рост скорости образования ГПК обусловлен переходом режима из диффузионного в кинетический. Такой вывод был бы полностью справедлив только при четырех обязательных условиях:

— если скорость растворения кислорода в жидкой фазе была бы меньше скорости образования ГПК;

— если кислород, перешедший из газовой в жидкую фазу, продолжал бы оставаться в жидкой фазе в гетерофазном состоянии, как и пузырьки воздуха, поднимающиеся по высоте реактора;

— если реакция окисления кумола в ГПК протекала бы либо исключительно, либо преимущественно за счет растворенного в жидкой фазе кислорода;

— если количество подаваемого в реактор кислорода было бы меньше, чем необходимо по стехиометрии превращения кумола, т.е. при условии, когда концентрация кислорода в отходящих из реактора газах (абгазах) была бы равна нулю.

Экспериментальная проверка показала, что ни одно из указанных условий протекания реакции в диффузи-

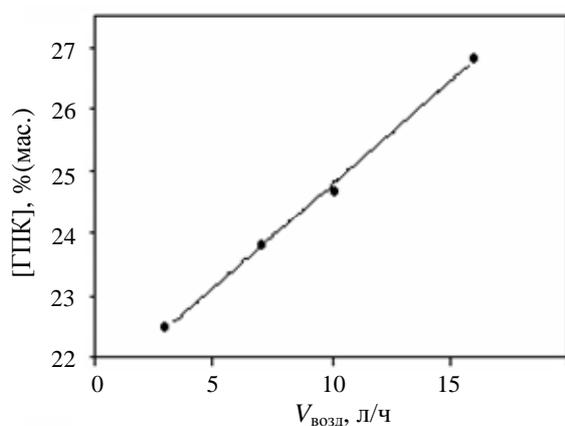


Рис. 11. Зависимость концентрации ГПК от расхода воздуха (120 °С, 4 атм)

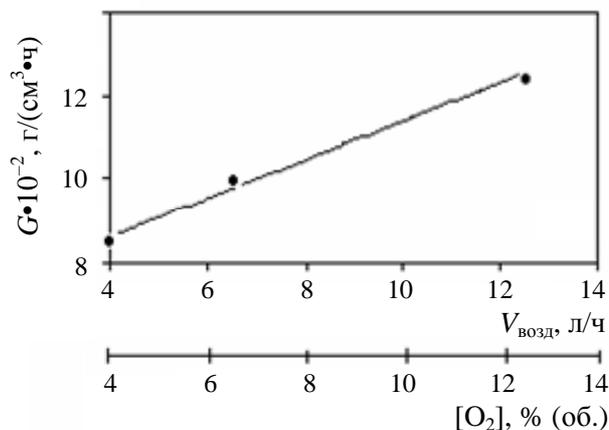


Рис. 12. Влияние подачи воздуха на съем ГПК при постоянной конверсии кумола

онном режиме или режиме, далеком от кинетического, не подтверждается и не выполняется. Полученные опытные данные подтверждают прямо противоположное, а именно:

- $W_{\text{раств } O_2} > W_{\text{обр ГПК}}$ (см. разд. 2.2);
- кислород, перешедший из газовой в жидкую фазу, находится в гомогенном состоянии, т.е. является растворенным кислородом (см. рис. 1);
- результирующая скорость образования ГПК за счет O_2^r по крайней мере на порядок больше таковой за счет $O_2^{ж}$ (см. табл. 2);
- концентрация O_2 в абгазах во всех без исключения опытах больше нуля (см. табл. 1—5, рис. 2, 3, 7—14).

Но даже если отвергнуть все указанные условия и допустить, что режим окисления в рассматриваемых опытах далек от истинно кинетического, то и в этом случае наблюдаемая картина и сделанные на основании экспериментальных данных выводы остаются правомерными и корректными по отношению к изученным условиям окисления кумола, поскольку именно в таких условиях протекает промышленный процесс в каскаде реакторов и именно к ним относятся результаты исследований. В практике самых различных промышленных процессов (например, гидрирование α -метилстирола в кумол) реакции протекают в диффузионном режиме. Однако это совсем не означает, что исследования этих реакций, протекающих в диффузионном режиме, необходимо проводить исключительно в кинетическом режиме, т.е. что только данные, полученные в кинетическом режиме, являются корректными. Эти данные, конечно, корректны, но применять их для описания промышленного процесса, протекающего в других условиях, как показала практика, ошибочно и, следовательно, принципиально недопустимо.

Применительно к процессу окисления кумола тип режима (диффузионный или кинетический) не имеет вообще никакого значения в отношении исследуемого соотношения скорости образования ГПК на границе раздела фаз газ—жидкость и в жидкой фазе, поскольку различия этих скоростей слишком велики — отличаются на порядок ($W_{O_2^r}/W_{O_2^{ж}} > 10$), а количество подаваемого в реактор воздуха во всех условиях позволяет поддерживать режим, близкий к кинетическому, за счет избытка кислорода в сравнении с требуемым по стехиометрии.

Исходя из того, что ни одно из обязательных условий протекания реакции в диффузионном режиме или далеком от кинетического не подтверждается и не выполняется, полученные экспериментальные данные роста скорости образования ГПК при увеличении подачи воздуха интересны с сугубо теоретических позиций, поскольку ни один из промышленных процессов не может по условиям и требованиям безопасности рабо-

тать при огромном избытке подаваемого воздуха, который имеет место в опытах, представленных на рис. 11 и 12, т.е. при концентрации кислорода в абгазах, близкой к верхнему пределу взрываемости. Полученные результаты увеличения съема ГПК с единицы объема реактора в условиях, когда экспериментально доказано, что

- скорость реакции не лимитируется диффузией кислорода;
- концентрация $O_2^{ж}$ в окисляемых продуктах есть величина постоянная;
- количество образующегося ГПК под влиянием именно $O_2^{ж}$ очень мало;
- скорость перемешивания фаз не является тем фактором, который в рассматриваемом диапазоне подач воздуха приводит к росту съема ГПК в единицу времени;

— наблюдается неизменность механизма реакции, подтверждаемая постоянством величины селективности при одинаковой конверсии кумола,

вынуждают сделать практически единственно правильный вывод, что главной причиной наблюдаемого роста съема ГПК являются нерастворенные в жидкой фазе молекулы кислорода и их концентрация на границе раздела газ—жидкость. Иными словами, причинами роста скорости образования ГПК являются увеличение более чем в 2 раза общей поверхности пузырьков воздуха и увеличение газосодержания в 4,5 раза (см. табл. 5). Таким образом, главными причинами являются факторы массопередачи кислорода, находящегося в пузырьках газовой фазы (их размер, общая величина поверхности, скорость подъема по высоте реактора), а не тип режима в реакторе (кинетический или диффузионный) и не кислород $O_2^{ж}$, находящийся в окисляемых продуктах в гомогенном (растворенном) состоянии.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

1) увеличение съема ГПК с объема реактора линейно возрастает с ростом количества подаваемого в реактор воздуха. Это обусловлено только увеличением количества O_2^r , поскольку количество растворенного кислорода $O_2^{ж}$ является постоянным ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$), несмотря на переменные условия опытов ($[O_2]_{\text{абгаз}}$, подача сырья, подача воздуха);

2) несмотря на увеличение скорости реакции, селективность не изменяется при росте концентрации кислорода в абгазах от 4 до 12% (об.), что подтверждает неизменность механизма реакции окисления в переменных условиях экспериментов;

3) рост съема ГПК при $[O_2]^{ж} = \text{const}$ и переменном количестве подаваемого окислителя (воздуха) подтверждает, что реакция окисления кумола идет в основном за счет кислорода, находящегося в пузырьках воздуха (O_2^r) на границе раздела газ—жидкость, а вклад $[O_2]^{ж}$ в величину съема ГПК мал.

Важно отметить, что наблюдаемая картина при изменении расхода воздуха аналогична по сути той, которая имеет место при увеличении давления реактора и при подаче в реактор окисляющего агента, содержащего различное количество кислорода. В экспериментах по окислению кумола определяющую роль играют количество кислорода, прошедшего через жидкую фазу в виде пузырьков воздуха, и физические параметры этих пузырьков, прореагировавших с кумолом на границе раздела газ – жидкость, а не количество растворенного кислорода. Физические параметры пузырьков воздуха, приводящие к изменению скорости образования ГПК на границе раздела фаз, — это давление в пузырьках воздуха, их размер, общая поверхность пузырьков, скорость их подъема по высоте реактора и величина газонасыщения жидкой фазы газовой.

Фактически полученные экспериментальные данные о влиянии на скорость образования ГПК давления, переменной концентрации кислорода в окисляющем агенте и переменного расхода воздуха свидетельствуют о преобладающем протекании образования ГПК под воздействием молекул кислорода на границе раздела газ—жидкость.

2.6. Селективность реакций, протекающих под воздействием O_2^* и O_2^g

Указанные выше отличия в сольватации O_2^g и O_2^* не могут не отразиться на характере образования ДМФК и АЦФ при увеличении концентрации растворенного кислорода в жидкой фазе.

Экспериментальная проверка влияния переменной концентрации O_2^* (при одинаковой температуре и конверсии кумола) на селективность окисления кумола выявила, что увеличение давления приводит, с одной стороны, к значительному росту скорости образования ГПК (см. рис. 7), а с другой, к значительному увеличению образования побочных продуктов (ДМФК, АЦФ и ДКП), т.е. вызывает снижение селективности (рис. 13, 14) всех брутто-превращений кумола, протекающих как в газовой, так и в жидкой фазе.

Как уже отмечалось, факты свидетельствуют, что

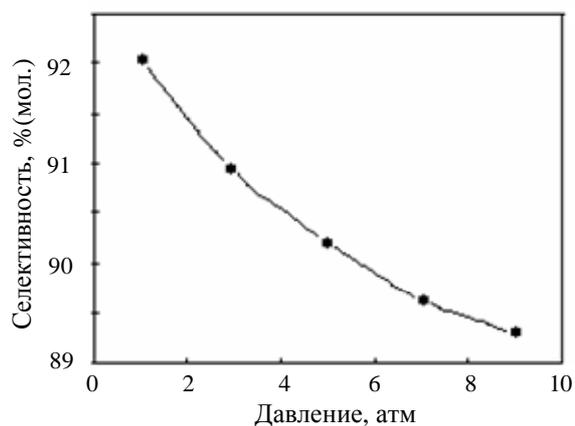


Рис. 13. Влияние давления на селективность окисления кумола (110 °С)

вид химических превращений кумола на границе раздела газ—жидкость и в жидкой фазе принципиально различен. И определяются эти различия состоянием молекул кислорода в газовой и жидкой фазах, поскольку несольватированный молекулами растворителя кислород O_2^g , ведя реакцию на границе раздела фаз, приводит в основном к образованию ГПК, а сольватированный молекулами растворителя кислород O_2^* , ведя реакции окисления в реакционной среде (кумол + продукты реакции), приводит в основном к образованию побочных продуктов.

Реакции, протекающие в жидкой фазе, являются гомогенными реакциями, т.е. не зависят от давления. Однако в силу того, что с ростом давления возрастает концентрация O_2^* , скорость образования побочных продуктов тоже должна возрастать. Указанная логическая посылка получила экспериментальное подтверждение (рис. 14) в отношении ДМФК, который, как известно [13], является продуктом распада ГПК. Ацетофенон, как и ГПК, является продуктом непосредственного окисления кумола кислородом воздуха. Судя по линейной зависимости (рис. 14,а), АЦФ в большей мере образуется на границе раздела газ—жидкость, т.е. за счет

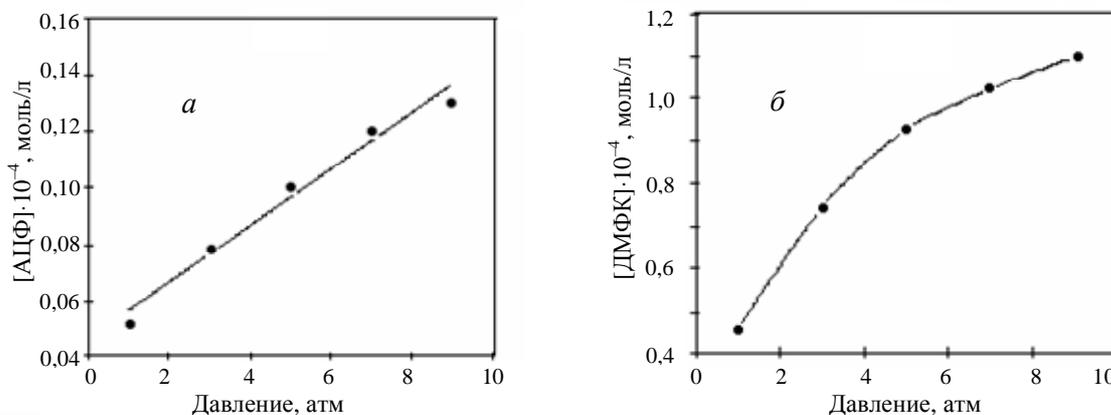


Рис. 14. Влияние давления на скорость образования АЦФ (а) и ДМФК (б)

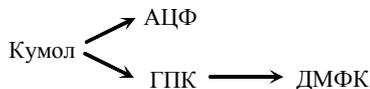
взаимодействия O_2^{Γ} с кумолом, образования и рекомбинации радикала $RO\bullet$.

Преимущественное образование АЦФ именно на границе раздела фаз получило свое экспериментальное подтверждение. Так, ниже приведена скорость образования побочных продуктов и ГПК при окислении кумола кислородом газовой фазы O_2^{Γ} и растворенным кислородом $O_2^{\text{ж}}$ (110 °С, 3 атм):

Скорость, %(мас.)/ч	АЦФ	ДМФК	ДКП	ГПК
за счет $O_2^{\text{ж}}$	0,015	0,166	0,029	0,19
за счет O_2^{Γ}	0,023	0,145	0,03	4,62
Суммарная скорость, %(мас.)/ч	0,038	0,311	0,059	4,81
Соотношение $O_2^{\Gamma}/O_2^{\text{ж}}$, [% (мас.)]	1,5	0,87	1	24,3

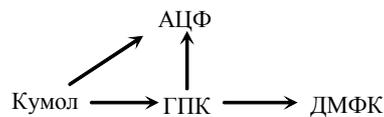
Понятно, что АЦФ образуется и в жидкой фазе при рекомбинации $ROO\bullet$ и других радикалов, но из-за меньшего вклада $O_2^{\text{ж}}$ в общую скорость реакции образования АЦФ по двум одновременно протекающим направлениям реакции, результирующая скорость образования АЦФ носит линейный характер (см. рис. 14а).

Характер зависимостей ДМФК и АЦФ от давления отчасти подтвердил брутто-схему образования этих продуктов, установленную Антоновским в отношении образования ДМФК и АЦФ [13]:



т.е. независимое образование АЦФ непосредственно из кумола и образование ДМФК через промежуточный продукт ГПК. Правда, это совсем не означает, что АЦФ не образуется в результате термического и химического (под влиянием $O_2^{\text{ж}}$) распада молекул ГПК. И именно в силу последнего, доказанного результатами рассматриваемых опытов, химическая брутто-схема окисления

кумола должна иметь вид



Приведенные выше результаты позволили установить соотношение побочных продуктов, образующихся под воздействием $O_2^{\text{ж}}$ и O_2^{Γ} .

Под воздействием $O_2^{\text{ж}}$ отношение суммы побочных продуктов к ГПК $\approx 1:1$ (точнее, 0,86:1), а в присутствии O_2^{Γ} составляет $\sim 1:24$, т.е. селективность окисления кумола под воздействием $O_2^{\text{ж}}$ чрезвычайно мала ($\sim 50\%$ мол.), а селективность окисления кумола только за счет O_2^{Γ} высокая [более 90% (мол.)]. Соответственно количество образующихся побочных продуктов под воздействием $O_2^{\text{ж}}$ в ~ 10 раз больше, чем под воздействием O_2^{Γ} .

Поэтому нетрудно сделать вывод, что если бы окисление кумола происходило только под влиянием $O_2^{\text{ж}}$ или вклад этого направления реакции был бы существенно выше вклада окисления кумола молекулами O_2^{Γ} , результирующая селективность $S_{\text{общ}}$ процесса окисления в целом была бы очень низкой. Именно благодаря тому, что вклад окисления растворенным кислородом $O_2^{\text{ж}}$ очень мал, результирующая селективность $S_{\text{общ}}$ составляет $\sim 90\%$ (мол.):

$$S_{\text{общ}} = (S^{\Gamma}n_1 + S^{\text{ж}}n_2) = (92 \cdot 0,952 + 50 \cdot 0,048) = 90\% \text{ (мол.)},$$

где n_1 и n_2 — доли продуктов, образующихся под влиянием O_2^{Γ} и $O_2^{\text{ж}}$ соответственно.

Понятно, что изменение условий (давления и концентрации растворенного кислорода) меняет вклад рассматриваемых направлений и общую величину селективности (рис. 15).

Как видно из рис. 15, при 1, 3 и 8 атм характер накопления побочных продуктов под влиянием $O_2^{\text{ж}}$ идентичен: возрастает линейно, пропорционален концентрации

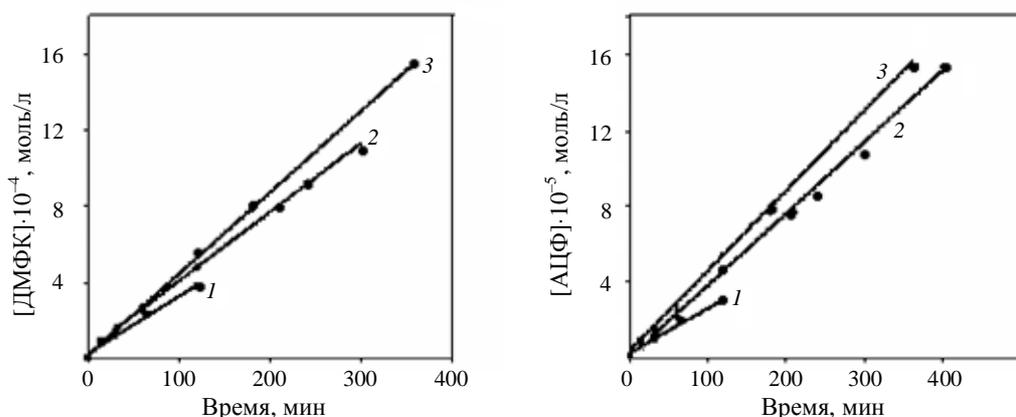


Рис. 15. Образование побочных продуктов под воздействием $O_2^{\text{ж}}$ при 110 °С:

1 — 1 атм; 2 — 3 атм; 3 — 8 атм

$O_2^{\text{ж}}$ и вносит значительный вклад в снижение селективности процесса $S_{\text{общ}}$.

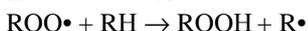
Полученные соотношения суммы побочных продуктов к ГПК указывают на то, что цепь радикальных реакций, протекающая на границе раздела фаз, отличается от цепи реакций, протекающих в жидкой фазе в присутствии растворенного кислорода. Данное различие может быть следствием как разной скорости реакций рекомбинации радикалов на границе раздела и в жидкой фазе, так и протеканием реакций радикалов с содержащимся в жидкой фазе ГПК. Последняя гипотеза основана на предположении, что на образование ГПК за счет растворенного в жидкой фазе кислорода может оказывать влияние «эффект клетки», т.е. образующаяся молекула ГПК может быть атакована кумильным радикалом с последующей рекомбинацией в ДМФК и АЦФ.

Выводы о негативном влиянии $O_2^{\text{ж}}$ на селективность процесса окисления, сделанные на основании экспериментальных данных в лабораторном реакторе, были полностью подтверждены данными для двух разных каскадов промышленных реакторов, работающих при одинаково низкой температуре (85—90 °С), но при разном давлении — 1,2 и 4 атм. Действительно, при одинаковой конверсии кумола селективность окисления в реакторах при давлении ~1 атм выше, чем при более высоком давлении.

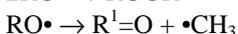
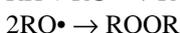
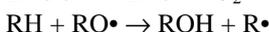
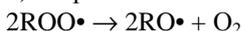
Упрощенная схема части радикальных реакций, протекающих на границе раздела газ—жидкость и в жидкой фазе может быть представлена в виде:

1) на границе раздела фаз под влиянием $O_2^{\text{г}}$:

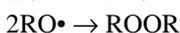
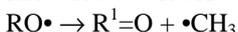
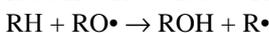
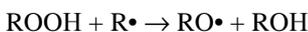
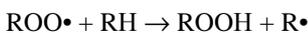
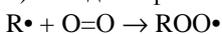
а) преобладающее направление



б) второстепенное направление



2) в жидкой фазе под влиянием $O_2^{\text{ж}}$:



Отличие схем 1) — 2) образования и превращения радикалов от классической схемы [4] состоит по сути в показе, *какие реакции доминируют на границе раздела фаз под влиянием $O_2^{\text{г}}$ и какие реакции протекают в жидкой фазе под влиянием $O_2^{\text{ж}}$* . Не вызывает сомнения, что образование, развитие цепи радикалов и их рекомбинация могут быть значительно многообразнее. Вполне можно допустить существование и других альтернативных схем. Но более важным являются не сами схемы

как таковые, а следующие экспериментально установленные факты:

1. Окисление кумола протекает по двум направлениям: за счет кислорода газовой фазы, находящегося на границе раздела газ—жидкость, и за счет растворенного в реакционной среде кислорода.

2. Роль в образовании ГПК кислорода газовой фазы преобладает: соотношение скоростей образования ГПК $W_{O_2^{\text{г}}}/W_{O_2^{\text{ж}}} \gg 10$.

3. При условии поддержания на выходе из реактора даже небольшого количества неконвертированного кислорода ($[O_2]_{\text{газ}} > 1\%$ об.) тип режима в реакторе (кинетический, псевдокинетический) не влияет заметным образом на скорость образования ГПК в силу очень низкой доли [$<10\%$ (отн.)] образуемого ГПК в жидкой фазе.

4. Растворенный в реакционной среде кислород является ключевым фактором, приводящим к образованию побочных продуктов окисления кумола и снижающим селективность процесса.

5. Увеличение давления, приводящее к заметному изменению размера, скорости подъема и общей поверхности пузырьков, за счет указанных факторов массопередачи приводит к росту скорости окисления кумола и съему ГПК с единицы объема реактора, но одновременно вызывает снижение селективности окисления кумола в ГПК.

6. Предельное значение давления для достижения оптимальных величин съема ГПК и селективности окисления кумола лежит в интервале 4—5 атм при температуре 100—110 °С.

ЛИТЕРАТУРА

- Farmer E.H., Sundralingam I.R., Bloomfields A., Sutton D.A. Trans. Far. Soc., 1942, v. 38, Pt. 1, p. 348—356.
- Farmer E.H., Sutton D.A. J. Chem. Soc., 1943, v. 119.
- Robertson A., Waters W.A. Trans. Far. Soc., 1946, v. 42, Pt. 1—2, p. 201—210.
- Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 450 с.
- Кнорре Д.Г., Майзус Э.К., Обухова Л.К., Эмануэль Н.М. Успехи химии, 1951, т. 26, вып. 4, с. 416—458.
- Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола. Модельная реакция. М.: Наука, 1984, 376 с.
- Меньщиков В.А., Аэров М.Э. Химия и технол. топлив и масел, 1970, № 5, с. 43—46.
- Антоновский В.Л., Макалец Б.И. и др. Ж. прикл. химии, 1964, т. 37, вып. 11, с. 2453—2455.
- Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. В сб.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд. АН СССР, 1955, с. 273.
- Меньщиков В.А., Аэров М.Э. Хим. пром-сть, 1969, № 2, с. 43.
- Мухин Н. Ж. прикл. химии, № 2794-80 Деп.
- Антоновский В.Л., Макалец Б.И. Докл. АН СССР, 1961, т. 140, № 5, с. 1070—1072.
- Левитейн В.А., Гладышев Н.Г., Правдивцева З.А. Нефтехимия и нефтепереработка, 1971, № 1, с. 47.